

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07138687
PUBLICATION DATE : 30-05-95

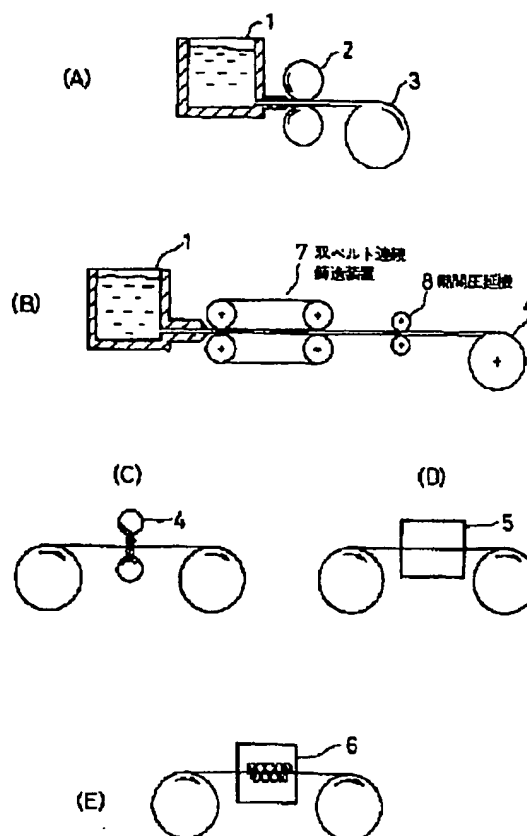
APPLICATION DATE : 15-11-93
APPLICATION NUMBER : 05307108

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : SAWADA HIROKAZU;

INT.CL. : C22C 21/00 B41N 1/08

TITLE : ALUMINUM ALLOY BASE MATERIAL
FOR PLANOGRAPHIC PRINTING
PLATE



ABSTRACT : PURPOSE: To provide an aluminum alloy base material for planographic printing plate, in which more excellent graining can be obt'd. and a good yield is obt'd.

CONSTITUTION: The aluminum alloy base material which has a rough surface and is used for planographic printing plate is made by executing continuous casting and rolling from molten aluminum directly to the plate-state, cold-rolling and suitable heat treatment, and further, executing straightening. The aluminum alloy base material has 0.5-8 μ m average grain size of intermetallic compounds, 500-10000 pieces/mm² number of the intermetallic compounds and $\leq 2\%$ ratio of number of $\geq 20\mu$ m the intermetallic compounds to the whole number of intermetallic compounds. The aluminum alloy base material contains 0.05%<Fe<0.8%, 0.01%<Si<0.3%, 0.005%<Ti<0.1%, 0.005%<Cu<0.2% and <0.3% the total content of the other alloy components except Al.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138687

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 2 C 21/00

B 4 1 N 1/08

識別記号

M

庁内整理番号

8808-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-307108

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 上杉 彰男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 澤田 宏和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

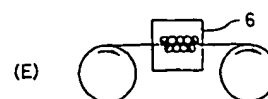
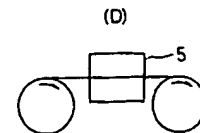
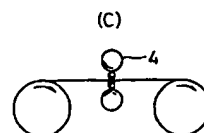
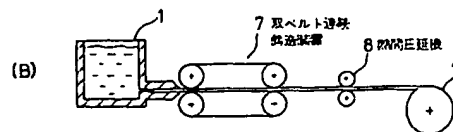
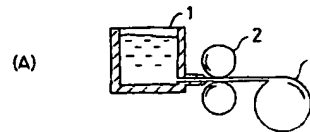
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用アルミニウム合金基材

(57) 【要約】

【目的】 更に優れた砂目立の出来る、得率の良い平版印刷版用アルミニウム合金基材を提供する

【構成】 アルミニウム溶湯から直接板状に連続鋳造圧延し、冷間圧延、熱処理を適宜行い、更に矯正を行ったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用アルミニウム合金基材において、アルミニウム合金基材の金属間化合物の平均粒子サイズが $0.5\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 、金属間化合物数 $500\text{個}/1\text{mm}^2\sim 10000\text{個}/1\text{mm}^2$ 、金属間化合物 $20\mu\text{m}$ 以上の個数が2%以下であり、前記アルミニウム合金基材の成分が、 $0.05\%<Fe<0.8\%$ 、 $0.01\%<Si<0.3\%$ 、 $0.005\%<Ti<0.1\%$ 、 $0.005\%<Cu<0.2\%$ 、その他の合金成分合計0.3%未満を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウム溶湯から直接板状に連続製造圧延し、冷間圧延、熱処理を適宜行い、更に矯正を行ったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用アルミニウム合金基材において、アルミニウム合金基材の金属間化合物の平均粒子サイズが $0.5\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、金属間化合物数 $500\text{個}/1\text{mm}^2 \sim 10000\text{個}/1\text{mm}^2$ 、金属間化合物 $20\mu\text{m}$ 以上の個数が 2% 以下であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金基材

【請求項 2】 前記アルミニウム合金基材の成分が $0.05\% < \text{Fe} < 0.8\%$ 、 $0.01\% < \text{Si} < 0.3\%$ 、 $0.005\% < \text{Ti} < 0.1\%$ 、 $0.005\% < \text{Cu} < 0.2\%$ 、その他の合金成分合計 0.3% 未満を含むことを特徴とする前記請求項 1 記載の平版印刷版用アルミニウム合金基材

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は平版印刷版用アルミニウム合金基材に関する、特に電解粗面化性の良いアルミニウム合金基材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 印刷版用アルミニウム合金基材、とくにオフセット印刷版用アルミニウム合金基材としては、アルミニウム板（アルミニウム合金板を含む）が用いられている。一般にアルミニウム板をオフセット印刷版用支持体として使用するためには、感光材料との適度な接着性と保水性を有していることが必要である。このためにはアルミニウム板の表面を均一かつ緻密な砂目を有するように粗面化しなければならない。この粗面化処理は製版後実際にオフセット印刷を行ったときに版材の印刷性能や耐刷力に著しい影響をおよぼすので、その良否は版材製造上重要な要素となっている。

【0003】 印刷版用アルミニウム合金基材の粗面化法としては、交流電解エッチング法が一般的に採用されており、電流としては、普通の正弦波交流電流、矩形波などの特殊交番波形電流が用いられている。そして、黒鉛等の適当な電極を対極として交流電流により、アルミニウム板の粗面化処理を行うもので、通常一回の処理で行われているが、そこで得られるピット深さは全体的に浅く、耐刷性能に劣るものであった。このため、その直径に比べて深さの深いピットが均一かつ緻密に存在する砂目を有する印刷版用アルミニウム合金基材として好適なアルミニウム板が得られるように、数々の方法が提案されている。その方法としては、特殊電解電源波形を使った粗面化方法（特開昭 53-67507 号公報）、交流を使った電解粗面化時の陽極時と陰極時の電気量の比率（特開昭 54-65607 号公報）、電源波形（特開昭 55-25381 号公報）、単位面積あたりの通電量の組み合わせ（特開昭 56-29699 号公報）などが知られている。また、機械的な粗面化と組みあわせ（特開

昭 55-142695 号公報）なども知られている。

【0004】 一方、アルミニウム合金基材の製造方法としては、アルミニウムのインゴットを溶解保持してスラブ（厚さ $400 \sim 600\text{mm}$ 、幅 $1000 \sim 2000\text{mm}$ 、長さ $2000 \sim 6000\text{mm}$ ）を鑄造し、スラブ表面の不純物組織部分を面削機にかけて $3 \sim 10\text{mm}$ づつ切削する面削工程を経た後、スラブ内部の応力の除去と組織の均一化の為、均熱炉において $480 \sim 540^\circ\text{C}$ 、 $6 \sim 12$ 時間保持する均熱化処理工程を行い、しかる後に熱間圧延を $480 \sim 540^\circ\text{C}$ で行う。熱間圧延で $5 \sim 40\text{mm}$ の厚みに圧延した後、室温で所定の厚みに冷間圧延を行う。またその後組織の均一化のため焼鈍を行い、平坦度の良い板にするため矯正する。この様にして作られたアルミニウム合金基材を平版印刷版用支持体としていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、電解粗面化処理の場合は特に対象となるアルミニウム支持体の影響を受けやすく、アルミニウム合金基材を溶解保持→鑄造→面削→均熱という工程を通して製造する場合、加熱、冷却をくり返し、面削という表面層を削り取る工程があったとしても、表面層に金属合金成分などのばらつきを生じて平版印刷版としては得率低下の原因となっていた。本発明者らは、先に $0.2\% < \text{Fe} < 0.4\%$ のアルミ溶湯を板状にして直接鑄造し、冷間圧延、熱処理等を経て得られた支持体で、 Fe 含有量の内 $20\% \sim 90\%$ を結晶粒界に存在することを特徴とする発明を行った（特願平 4-223534 号）。上記特許は非常にすぐれた特許であるが、更に金属間化合物の平均粒子サイズ及び金属間化合物数等に着目した結果、本発明を見出したものである。

【0006】 本発明の目的は、上記問題点に対処し、更に優れた砂目立ての出来る、得率の良い平版印刷版用アルミニウム合金基材を提供することにある。

【0007】

【発明を解決するための手段及び作用】 本発明の上記目的は、

① アルミニウム溶湯から直接板状に連続製造圧延し、冷間圧延、熱処理を適宜行い、更に矯正を行ったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用アルミニウム合金基材において、アルミニウム合金基材の金属間化合物の平均粒子サイズが $0.5\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 、金属間化合物数 $500\text{個}/1\text{mm}^2 \sim 10000\text{個}/1\text{mm}^2$ 、金属間化合物 $20\mu\text{m}$ 以上の個数が 2% 以下であることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム合金基材

② 前記アルミニウム合金基材の成分が $0.05\% < \text{Fe} < 0.8\%$ 、 $0.01\% < \text{Si} < 0.3\%$ 、 $0.005\% < \text{Ti} < 0.1\%$ 、 $0.005\% < \text{Cu} < 0.2\%$ 、その他の合金成分合計 0.3% 未満を含むことを特

微とする前記請求項 1 記載の平版印刷版用アルミニウム合金基材によって達成される。

【0008】図 1 を用いて実施態様の説明をする。図 1 (A) において本発明のアルミニウム溶湯の溶解保持炉 1 から直接板状に連続鋳造圧延して薄板のコイルを形成させる方法としては、双ロール 2 を用いる方法としてハンター法、3 C 法などの薄板連続鋳造技術が実用化されている。またもう一つの方法としては図 1 (B) に示すようにアルミニウム溶湯から双冷却ベルトで連続鋳造装置 7 の後、熱間圧延機 8 で圧延する方式があり、ハズレー法等の技術が実用化されている。また図 1 (D) として熱処理（焼鈍）装置 5 としては、バッチ式、連続焼鈍方式、誘導加熱方式等があるが、昇温速度としては $1^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上、温度としては 300°C 以上が好ましい。図 1 (C), (E) にそれぞれ冷間圧延機、矯正装置 6 を示す。

【0009】アルミニウム合金中の金属間化合物の解析法としては、走査電子顕微鏡 (SEM)、電子プローブ微量分析 (EPMA)、X 線解析、光学顕微鏡等の定性的な方式があるが、定量的に求める方法として熱フェノール抽出分離法がある。熱フェノール抽出分離法は、金属アルミニウムが熱フェノールに溶解する性質を利用して金属間化合物の抽出分離を行う方式である。この様にして抽出した金属間化合物の数、平均粒径を調べる。粒径分布を調べる方法としては、コールターカウンター等使用する。金属間化合物の粒子サイズとしては、 $1\mu\text{m}$ 以下の数も多いので、測定は、慎重に行う必要がある。また熱フェノールによる抽出分離法では、残渣の金属間化合物をメンブランフィルターで濾過分離するので、フィルターのメッシュサイズを最適化し、 $0.1\mu\text{m}$ 程度迄細く出来ることが重要である。

【0010】本発明における平版印刷版用アルミニウム合金基板の粗面化の方法は機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化及びそれらの組合せ等各種用いられる。機械的な砂目立て法としては、例えばボールグレイン、ワイヤグレイン、ブラシグレイン、液体ホーニング法などがある。また電気化学的砂目立て方法としては、交流電解エッチング法が一般的に採用されており、電流としては、普通の正弦波交流電流、あるいは矩形波など特殊交番電流が用いられている。またこの電気化学的砂目立ての前処理として、苛性ソーダなどでエッチング処理をしても良い。

【0011】また電気化学的粗面化を行う場合、塩酸または硝酸主体の水溶液で交番電流によって粗面化されるのが良い。以下詳細に説明する。アルミニウム支持体は、まずアルカリエッチングされる。好ましいアルカリ剤は、苛性ソーダ、苛性カリ、メタ珪酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、グルコン酸ソーダ等である。濃度 $0.01\sim 20\%$ 、温度は $20\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、時間は $5\text{sec}\sim 5\text{min}$ 間の範囲から選択されるのが適当であ

り、好ましいエッチング量としては $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ である。特に不純物の多い合金基材の場合、 $0.01\sim 1\text{g}/\text{m}^2$ が適当である。(特開平 1-237197 号公報)。引き続き、アルカリエッチングしたアルミニウム板の表面にアルカリに不溶な物質 (スマット) が残存するので、必要に応じてデスマット処理を行っても良い。

【0012】前処理は上記の通りであるが、引き続き、本発明として塩酸、または硝酸を主体とする電解液中で交流電解エッチングされる。交流電解電流の周波数としては、 $0.1\sim 100\text{Hz}$ 、より好ましくは $0.1\sim 1.0$ 又は $10\sim 60\text{Hz}$ である。液濃度としては、 $3\sim 150\text{g}/\text{l}$ 、より好ましくは $5\sim 50\text{g}/\text{l}$ 、浴内のアルミニウムの溶解量としては $50\text{g}/\text{l}$ 以下が適当であり、より好ましくは $2\sim 20\text{g}/\text{l}$ である。必要によって添加物を入れても良いが、大量生産をする場合は、液濃度制御などが難しくなる。また、電流密度は、 $5\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ が適当であるが、 $10\sim 80\text{A}/\text{dm}^2$ がより好ましい。また、電源波形としては、求める品質、使用されるアルミニウム支持体の成分によって適時選択されるが、特公昭 56-19280 号、特公昭 55-19191 号各公報に記載の特殊交番波形を用いるのがより好ましい。この様な波形、液条件は、電気量と共に求める品質、使用されるアルミニウム支持体の成分などによって適時選択される。

【0013】電解粗面化されたアルミニウム合金基材は、次にスマット処理の一部としてアルカリ溶液に浸漬しスマットを溶解する。アルカリ剤としては、苛性ソーダなど各種あるが、 $\text{PH}10$ 以上、温度 $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、浸漬時間 $1\sim 10\text{sec}$ の極めて短時間で行うことが好ましい。次に硫酸主体の液に浸漬する。硫酸の液条件としては、従来より一段と低い濃度 $50\sim 400\text{g}/\text{l}$ 、温度 $25\sim 65^{\circ}\text{C}$ が好ましい。硫酸の濃度を $400\text{g}/\text{l}$ 以上、又は温度を 65°C 以上にすると処理槽などの腐食が大きくなる。しかも、マンガンが 0.3% 以上あるアルミニウム合金基材では、電気化学的に粗面化された砂目が崩れてしまう。また、アルミニウム素地の溶解量が $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上エッチングされると、耐刷力が低下して来るので、 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以下にすることが好ましい。

【0014】陽極酸化被膜は、 $0.1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.3\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ を表面に形成するのが良い。陽極酸化の処理条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概には決定されていないが、一般的には電解液の濃度が $1\sim 80$ 重量%、液温 $5\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $0.5\sim 60\text{A}/\text{cm}^2$ 、電圧 $1\sim 100\text{V}$ 、電解時間 $1\text{秒}\sim 5\text{分}$ の範囲が適当である。この様にして得られた陽極酸化皮膜を持つ砂目のアルミニウム板はそれ自身安定で親水性に優れたものであるから、直ちに感光性塗膜を上設ける事も出来るが、必要により更

に表面処理を施す事が出来る。

【0015】たとえば、先に記載したアルカリ金属珪酸塩によるシリケート層あるいは、親水性高分子化合物よりなる下塗層を設けることができる。下塗層の塗布量は $5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。

【0016】次に、このように処理したアルミニウム支持体上に感光性塗膜を設け、画像露光、現像して製版した後に、印刷機にセットし、印刷を開始する。

【0017】

【実施例】

(実施例-1~5, 比較例-1~5) 図1に示す設備を用いて連続鋳造圧延し、冷間圧延、熱処理を行い、更に矯正を行って、合金成分及び金属間化合物の各条件を変化させ、最終板厚 0.4 mm の板を10種類作成し、この様にして出来たアルミニウム板を、15%苛性ソーダ水溶液でエッチング量が 7 g/m^2 になる様に温度 50

$^{\circ}\text{C}$ でエッチングし、硝酸 15 g/l の液中に 10 sec 浸漬してデスマットし、水洗した。更に支持体を 15 g/l 硝酸水溶液中で、特公昭 $55-19191$ 号公報に記載の交番波形電流を用いて電気化学的に粗面化した。電解条件としては、アノード電圧 $V_A = 14$ ボルト、カソード電圧 $V_C = 12$ ボルトとして、陽極電流量が、 350 クーロン/dm^2 になる様にした。その後 300 g/l 、 60°C の硫酸中に 20 sec 浸漬し、デスマットを行い、走査電子顕微鏡写真で砂目の生成を観察した。作成した基板の金属間化合物を量を明らかにする為、EPMAMapping並びに光学顕微鏡による観察を行い、金属間化合物の数を求めた。その結果と走査電子顕微鏡(SEM)の観察結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

例	番号	サンプルNo	合金成分(%)				金属間化合物			SEM 砂目観察結果
			Fe	Si	Cu	Ti	平均粉子サイズ μm	化合物数 個/mm^2	20μ 以上の個数 %	
実施例	1	a	0.2	0.05	0.01	0.01	1.5	4000	0.5	○
	2	b	0.4	0.08	0.02	0.02	1.8	8000	0.6	○
	3	c	0.6	0.15	0.02	0.02	2.0	1200	0.4	○
	4	d	1.0	0.20	0.01	0.01	6.0	1000	1.8	○△
	5	e	0.10	0.05	0.01	0.01	1.0	800	0.1	○△
比較例	1	f	0.2	0.05	0.01	0.01	9.0	700	10.0	△×
	2	g	0.4	0.08	0.02	0.02	6.0	300	0.8	×
	3	h	0.6	0.15	0.02	0.02	8.5	600	0.3	××
	4	i	0.00	0.00	0.00	0.00	0.4	800	0.01	×
	5	j	0.8	0.5	0.03	0.03	0.8	15000	1.80	△×

○: 良, △: 可, ×不可

【0019】表1より実施例1~5はアルミニウム合金基材の成分が $0.05\% < \text{Fe}$ 、 $0.01 < \text{Si} < 0.3$ 、 $0.005\% < \text{Cu} < 0.2\%$ 、 $0.005\% < \text{Ti} < 0.1\%$ で、その他の合金成分合計 0.3% 未満であり、金属間化合物の平均粒子サイズが $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ で、金属間化合物数 $500 \text{ 個/mm}^2 \sim 10,000 \text{ 個/mm}^2$ で金属間化合物 $20 \mu\text{m}$ 以上の個数が 2% 以下であるものにおいてSEM砂目観察結果が良又は可という結果が得られた。

【0020】

【発明の効果】本発明の平版印刷版用アルミニウム合金基材により、従来より更に優れた砂目立の出来る、そし

て得率の良い平版印刷版用アルミニウム合金基材が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の平版印刷版用アルミニウム合金基材の製造方法の一実施例を表現する連続鋳造圧延工程

(A)、(B)、冷間圧延工程(C)、熱処理工程(D)、矯正工程(E)の概略図。

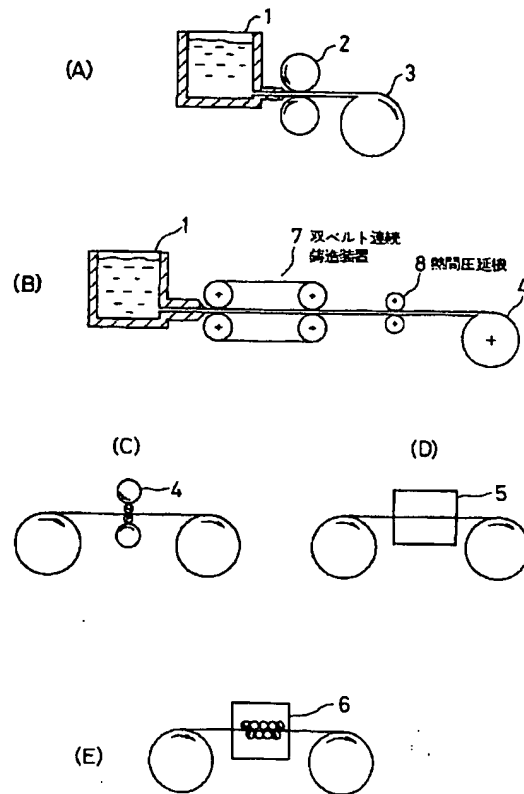
【符号の説明】

- 1 溶解保持炉
- 2 双ロール連続鋳造装置
- 3 コイラー
- 4 冷間圧延機

5 熱処理機
6 矯正装置

7 双ベルト連続鋳造装置
8 熱間圧延機

【図1】



BEST AVAILABLE COPY